

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    1 月 2 7 日  
Date of Application:

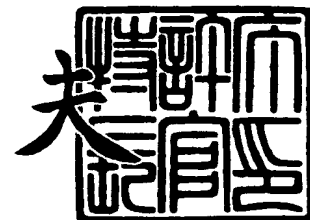
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 1 8 3 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 4 - 0 1 8 3 3 5 ]

出        願        人                      日 本 電 気 硝 子 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P16-025  
【提出日】 平成16年 1月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 3/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内  
    【氏名】 河本 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内  
    【氏名】 佐藤 能史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内  
    【氏名】 松田 敏文  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000232243  
    【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064584  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 江原 省吾  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100093997  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 田中 秀佳  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101616  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 白石 吉之  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107423  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 城村 邦彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100120949  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 熊野 剛  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100121186  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山根 広昭  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 39613  
    【出願日】 平成15年 2月18日  
    【整理番号】 02P00181  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 019677  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1

●  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0206322

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ガラス原料を熔融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、  
少なくとも 1 種の多価元素を 1 0 p p m 以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が質量比率で 5 ~ 9 8 % であり、かつ、ヘリウムを 0 . 0 1 ~ 2  $\mu$  L / g ( 0  $^{\circ}$  C、1 a t m ) 含有することを特徴とするガラス組成物。

**【請求項 2】**

さらに、F、C l、S O<sub>3</sub>の中から選択される少なくとも 1 成分を質量比率で 1 p p m 以上含有し、または、O H を質量比率で 1 0 p p m 以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 3】**

前記最低価数カチオンの含有量比の質量比率は、酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して、0 . 1 ~ 4 0 % 高い比率であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 4】**

前記多価元素のカチオンがガラス組成物中に 1 p p m 以上存在することを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 5】**

前記多価元素が、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、A s、S e、Y、Z r、M o、R h、A g、C d、S n、S b、T e、T i、P t、A u、B i のの中から選択される少なくとも 1 種の元素であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 6】**

前記多価元素が S n であり、かつ、S n の全含有量に対する S n の 2 価のカチオンの含有量比が質量比率で 2 0 ~ 5 0 % であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 7】**

前記多価元素が S b であり、かつ、S b の全含有量に対する S b の 3 価のカチオンの含有量比が質量比率で 7 0 % 以上あることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 8】**

前記多価元素が A s であり、かつ、A s の全含有量に対する A s の 3 価のカチオンの含有量比が質量比率で 6 0 % 以上あることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

**【請求項 9】**

前記多価元素が F e であり、かつ、F e の全含有量に対する F e の 2 価のカチオンの含有量比が質量比率で 3 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】ガラス組成物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はガラス組成物に関し、特に、ガラス中の溶存ガスを低減することによってガラス製品中の泡欠陥を減じた均質なガラス組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、ガラス組成物は、原料となる無機鉱物などの各種塩類、酸化物等を高温状態に加熱することにより熔融ガラスとし、反応によって発生したガスを脱気することによって熔融ガラスの清澄を行い、次いで攪拌等の操作によって均質化した後、所定の成形方法により必要とされる形状に成形することで、ガラス物品として種々の用途で利用されている。このようなガラス組成物を製造するにあたり、最初に問題となるのが、熔融時にガラス中に存在する微小径気泡をどれだけ完全に熔融ガラスから放出させ、均質なガラスを得ることができるか、即ちどれだけ清澄を確実にこなうことができるかという点である。

## 【0003】

このため、これまで、この清澄という課題を克服するべく各種の方法が検討されてきた。最も一般的なものは、清澄剤と呼ばれる微量添加物を熔融する原料中に予め調整混合し、高温状態において所望の化学反応によって熔融ガラス中の微細気泡の脱泡を行うというものである。また、このような方法以外にも、熔融ガラスが滞留する環境そのものの外圧を調整することによって、減圧あるいは真空環境下に熔融ガラスを保持し、熔融ガラス中の微小気泡を脱気する方法も採用されている。

## 【0004】

前者の方法に関しては、清澄剤として各種の添加剤が用いられてきており、ガラス物品の利用用途の拡大に伴うガラス材質の多様化に応じて、適切な清澄剤の選択が行われている。また、後者の方法についても種々の検討が行われ、この技術に関連する多くの発明がなされてきている。

## 【0005】

前者の方法に関して、特許文献1は、清澄剤を予め原料中に混合するのではなく、ガラス熔融炉の泡層に直接清澄剤を導入する方法を提案している。また、特許文献2は、これまで利用されてきたAs（ヒ素）等の既存の清澄剤に代わるアンチモン系清澄剤を提案している。

## 【0006】

一方、後者の方法に関して、特許文献3は、溶解工程で得られた熔融ガラスを減圧して脱法する減圧脱泡工程を有するガラスの製造方法を提案している。しかし、この方法は、大規模な減圧脱泡装置を使用することによって実現可能となるものであるため、設備費用が高価になるという問題点がある。そこで、設備費用を削減するために、特許文献4では、減圧脱法装置の流路に用いる炉材を、白金等の貴金属に代えて、所定の電鍍耐火物で形成している。また、特許文献5では、ガラスに溶け込んだ空気を排出する集泡器の構造に工夫を加えている。

## 【0007】

さらに、20年以上前に遡らねばならないが、特許文献6は、ヘリウムガスを用いてガラスの清澄を行なう方法を提案しており、そこでは、1組成の硼珪酸ガラスを清澄の対象としている。

【特許文献1】特開平6-293523号公報

【特許文献2】特開平11-35338号公報

【特許文献3】特開2000-128549号公報

【特許文献4】特開2000-247647号公報

【特許文献5】特開2001-220149号公報

【特許文献6】米国特許第3,622,296号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

上述した方法のうち、清澄剤を利用する前者の方法は、製造条件の変動等の不可避免的な要因の影響を受けることによって、製造されるガラス品位が泡欠陥に関して満足できない水準となる場合もあり、生産当初に特定品種の清澄剤を最適選定しても、安定したガラスの生産をそのまま維持し続けることができるとは限らないという問題がある。また、添加剤として微量成分を利用するため、原料混合時のセグリゲーション等を防止することによって、清澄剤が溶融ガラス中で均一に効果を発揮できるようにする必要がある。

**【0009】**

また、減圧装置を利用する後者の方法は、設備費用が高額になることについての対応はある程度まで可能であったとしても、この方法の原理的な制約によって生じる根本的な問題への対応も必要となる。すなわち、減圧装置を利用する場合、溶融ガラスからのガラス構成成分の蒸発（揮発ともいう。）を防止することは困難である。従って、この方法は、溶融時のガラス構成成分の蒸発が問題となりにくい用途のガラスに限定して適用しなければならない場合もある。また、溶融時のガラス構成成分の蒸発量を勘案して、所望のガラス組成となるように、予め原料の構成成分の配合設計を行なう必要性が生じることもある。さらに、蒸発したガラス構成成分をガラス製造設備外へ不用意に排出せぬように、通常のガラス溶融設備と比較して、付帯設備についても十分な配慮が必要になる場合もある。このように、この方法を溶融ガラスの清澄に採用することは、同時にそれに付随する種々の問題への対応を余儀なくされる。従って、ガラス製造業者にとって、この方法を採用することは制約条件が多くなり容易ではない。

**【0010】**

さらに、特許文献6は、ヘリウムを特定の硼珪酸ガラスの清澄に用いることを開示しているに止まり、ヘリウムによって効果的な清澄を行なうことができるガラス材質に関する提案は行なっていない。このため、その後、特許文献6に開示された方法を発展させ、酸化物ガラス等の産業上利用価値の高い他のガラス製品に適用しようとする試みは行われてこなかった。

**【0011】**

以上のように、ガラス製造業において泡のない均質な状態のガラス物品を製造するという重要な課題に対して、これまで行われてきた方法は、何れも満足すべきものとは言い難く、抜本的な解決が望まれている。

**【0012】**

本発明の課題は、酸化物多成分系ガラスに関し、溶融時の清澄の問題を抜本的に解決することができる新しいガラス組成物を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0013】**

本発明者らは、酸化物多成分系のガラス組成物において、組成中の多価元素及びその最低価数カチオンの含有量とヘリウムの含有量とを調整することによって、溶融時の清澄の問題を抜本的に解決することが可能になることを見出し、本発明を提示するものである。

**【0014】**

すなわち、本発明のガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、少なくとも1種の多価元素を10ppm以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が質量比率で5～98%であり、かつ、ヘリウムを0.01～2μL/g（0℃、1atm）含有することを特徴とする。

**【0015】**

ここで、「少なくとも1種の多価元素を10ppm以上含有し」とは、ガラス組成物中に1種の多価元素を含有している場合は、その多価元素の全含有量が10ppm以上であることを意味し、ガラス組成物中に2種以上の多価元素を含有している場合は、各多価元素の全含有量がそれぞれ10ppm以上であることを意味する。各多価元素は、その全部

又は大部分が複数種の価数を有するカチオンの状態でガラス組成物中に存在する。各多価元素の全含有量は、異なる価数を有する全てのカチオンの含有量の合計、または、その一部が元素の状態でガラス組成物中に存在している場合は、上記カチオンの含有量の合計に、元素の状態での含有量を加えた総計である。このような多価元素の含有量が10ppm未満であると、ガラス中の泡を放出するという本発明の効果を得る上で好ましくない。また、熔融ガラス中の泡の発生状況は、温度や熔融ガラス流量等の種々の外因的に不確定な熔融条件によって、大きく左右される場合があるが、そのような泡発生状況の変動をも考慮して、より安定した泡放出特性を実現するためには、各多価元素の含有量は20ppm以上であることが好ましい。また、3種類以上の多価元素を含有する場合には、泡を熔融ガラス中から放出させる高い性能を実現するために、少なくとも1種の多価元素の含有量は50ppm以上であることが好ましく、さらにガラス生産速度が100cm<sup>3</sup>/分以上である場合には、少なくとも1種の多価元素の含有量は100ppm以上であることが好ましい。さらに、熔融ガラス中の泡品位について、特に厳しい規格の存在する用途で利用されるような場合では、少なくとも1種の多価元素の含有量は200ppm以上であることが好ましい。

#### 【0016】

また、「最低価数カチオン」は、各多価元素について、ガラス組成物中に存在する複数種のカチオン（異なる価数を有するカチオン）のうち、最も価数の低いカチオンの意味である。そして、各多価元素について、その全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比は質量比率で5～98%である。すなわち、ガラス組成物中に1種の多価元素を含有している場合は、その多価元素について、最低価数カチオンの含有量比が質量比率で5～98%であり、ガラス組成物中に2種以上の多価元素を含有している場合は、各多価元素について、それぞれ、最低価数カチオンの含有量比が質量比率で5～98%である。

#### 【0017】

最低価数カチオンの含有量比が5%以上であれば、熔融ガラス中に存在する微小気泡を清澄する働きが高く、1mm以下の気泡であっても容易に清澄ができるが、その含有量比が5%未満であると、十分な働きが認められない。そして、この清澄の働きが充分安定したものとなるためには、最低価数カチオンの含有量比が10%以上であることが好ましい。さらに、3種類以上の多価元素を含有する場合に、充分安定した清澄効果を実現するためには、最低価数カチオンの含有量比が15%以上であることが好ましく、より安定した清澄を実現するためには、最低価数カチオンの含有量比が20%以上であることが好ましい。一方、最低価数カチオンの含有量比が多くなりすぎると、清澄に伴って発生する酸素ガス等の気体が多くなりすぎるため、それまで熔融ガラス中に存在していた微小気泡の清澄が達成されても、新たに多数の気泡が発生することになって、清澄そのものは困難となる。このような点から、ガラス組成物中に存在する最低価数カチオンの含有量比は98%以下であることが必要である。つまり、最低価数カチオンの含有量比が98%を越えると、成形後のガラス物品中に泡が残存する等の問題が発生することとなる。また、1300℃以上で熔融する必要があるガラス物品の場合には、最低価数カチオンの含有量比は95%以下であることが好ましく、より確実に安定した品位を実現するためには90%以下とする方がよい。

#### 【0018】

さらに、本発明では、ガラス組成物中にヘリウムを0.01～2μL/g（0℃、1atm）含有させている。不活性ガス成分であるヘリウムをガラス組成物中に所定量含有させることによって、熔融ガラス中の気泡を熔融ガラスから放出させて完全に除去することができるか、あるいは、著しく減少させることができ、酸化物多成分系のガラス組成物において高い清澄効果が得られる。

#### 【0019】

ヘリウムはガラス構造の網目形成には関与しないが、上記のような最低価数カチオンの含有量比を有する多価元素がガラス組成物中に共存することによって、高い清澄効果が得られるものであり、このような効果が得られるヘリウムの含有量は、ガラス組成物中に0

・  $0.1 \mu\text{L/g}$  以上であることが必要である。ヘリウムの含有量が  $0.1 \mu\text{L/g}$  未満であると、十分な清澄効果を発揮することはできない。

#### 【0020】

一方、ガラス組成物中のヘリウムの含有量が  $2 \mu\text{L/g}$  を越えると、ガラス組成物の再加熱処理等によって、リボイルと呼ばれる再発泡が認められる虞が高まるため好ましくない。ガラス組成物、加熱条件等によっても異なるものの、よりリボイルしにくいヘリウムの含有量の好ましい上限値は  $1.4 \mu\text{L/g}$  である。そして、ヘリウムの含有量の好ましい上限値は、ヘリウム以外の清澄剤が共存するガラス組成物の場合は、リボイルがより発生しやすくなる傾向が高まるため、下方へシフトし、 $0.9 \mu\text{L/g}$  となる。

#### 【0021】

ガラス組成物中に所定量の多価元素とヘリウムとが共存する場合に、具体的にどのような働きで良好な清澄効果がもたらされるかという点について、本発明者らは次のように推測している。

#### 【0022】

ヘリウムは、不活性ガス、希ガス等と呼ばれることもあるが、その構造は安定な閉殻構造であって、単原子分子である。また、ヘリウムは希ガス元素の中でも最も軽い元素であって、構造的にも原子半径が  $1.95$  オングストロームと非常に小さく、Van der Waals 力による引力が非常に小さいため、絶対零度でも常圧では固体化することがなく液体を呈する。そして、高温溶融して製造され、冷却されたガラス組成物中では、ヘリウムは、他の構成成分によって構築されたガラス網目構造の空孔に捕捉された状態で存在している。

#### 【0023】

一方、溶融ガラスを構成する元素は、一般に弱い結合力をもつ網目状態となり、高温であるほど、それぞれの元素位置は相対的に高速に伸縮振動、回転振動、偏角振動をともなった不規則な位置変動を激しく行っている。そして、前述したように、ヘリウムは溶融ガラスを構成する各種の元素と結合しにくく、また、上記の振動する網目の空隙を経路として通過していくことが可能な程度のサイズであるため、溶融ガラス中に欠陥として存在する泡に至るまで、周囲の元素に影響されることなく容易に拡散していくことができる。

#### 【0024】

このような溶融ガラス中に多価元素が溶存する場合、一般に、溶融ガラス中の多価元素のカチオンは、異なる価数を有する複数種のものが特定の比率で存在した状態となるが、溶融ガラス中にヘリウムが共存することによって、該多価元素の複数種のカチオンの存在比率の平衡が、低価数のカチオンの存在量が多くなる方向へとシフトすることになる。この結果、価数の低いカチオンの量が溶融ガラス中で増加すると共に、平衡のシフトに伴って余剰となる酸素等の気体成分が生じることとなる。そして、発生した酸素等の気体成分が、溶存しているヘリウムと共に、溶融ガラス中に存在する微小気泡にまで拡散することによって、微小気泡の直径を膨張させ、溶融ガラス中における微小気泡の浮上速度を著しく増加させ、その結果として、溶融ガラス中の気泡がガラス外へ放出されてゆき、清澄が行なわれてゆく。

#### 【0025】

本発明の「酸化物多成分系のガラス組成物」は、2種類以上の酸化物を主成分とする酸化物ガラスであり、かつ、主成分となる2種以上の酸化物の含有量の合計量が質量比率で50%以上となるものである。単一の組成を有するガラス組成物に不純物として複数の成分が混入している場合は、本発明の「酸化物多成分系のガラス組成物」には該当しない。例えば、質量%で99%近い含有率を有するシリカ等の単一成分のガラス組成物に小数点以下二桁台の0.09質量%以下の含有率を有する成分を複数含有する場合は、本発明の「酸化物多成分系のガラス組成物」には該当しない。

#### 【0026】

また、本発明のガラス組成物は、以上の成分に加え、F、Cl、 $\text{SO}_3$ の中から選択される少なくとも1成分を質量比率で1ppm以上含有し、または、OHを質量比率で10



ppm以上含有していることが好ましい。

#### 【0027】

F（フッ素）、Cl（塩素）、SO<sub>3</sub>（硫黄酸化物）のうち何れか1成分を選択した場合は、その成分の含有比率を1 ppm以上とし、2成分又は3成分を選択した場合は、各成分の含有比率をそれぞれ1 ppm以上とする。

#### 【0028】

ガラス組成物中のガス化される成分は種々存在するが、それらのうち特に本発明で明瞭な効果が認められるのは、F、Cl、SO<sub>3</sub>もしくはOH基であり、F、Cl、SO<sub>3</sub>については、質量比率で1 ppm以上存在することによって、熔融ガラスを清澄する効果を高めることができる。OH基については、F、Cl、SO<sub>3</sub>と同様の効果を発現させるためには、質量比率で10 ppm以上存在する必要がある。これらの成分が存在することによって清澄効果が高められるのは、熔融ガラス中で気泡が発生する際に、F、Cl、SO<sub>3</sub>またはOH基が、微細な径の泡が多数発生するのを抑制し、なるべく径の大きい泡を発生させるように働くためであると推測される。

#### 【0029】

ここで、Fは、熔融ガラスの粘性を低下させることによって、その清澄を促進する作用も有するが、その清澄機能をより確実に実現するためには、質量比率で20 ppm以上含有させることが好ましい。また、1400℃以上で熔融される高粘性のガラス組成物の場合には、50 ppm以上含有させることが好ましい。一方、Fは、環境面への配慮から、上記の効果を實現し得る範囲で、その添加量をできるだけ少なくすることが好ましい。また、あらゆる観点から検討して、環境面への影響がまったく懸念されないような場合であっても、Fの添加量の上限值は質量百分率で0.5%を越えるべきではない。

#### 【0030】

また、Clについては、単独でもFと同様に熔融ガラスの清澄効果を有すると考えられてきたが、本発明での効果は、Clを単独で添加した場合の清澄効果をしのぐものであって、Clを質量比率で1 ppm以上添加することによって、これまで難均質性と考えられてきたガラスについても、確実な清澄をもたらす均質なガラスが得られる。そして、このような難均質性のガラスに対して、さらに高い清澄機能を実現するためには、Clを質量比率で10 ppm以上添加することが好ましく、より操炉条件等に左右されない高い安定性のある清澄を行うためには、30 ppm以上添加することが好ましい。さらに、諸々の事情からヘリウムを多量に添加できないような場合には、添加されたヘリウムを確実に清澄へ結びつける必要があり、このような場合には、Clを100 ppm以上含有させるようにすることが好ましい。また、無アルカリガラスのように難均質性ガラスである場合には、Clを200 ppm以上添加することが好ましく、より安定した効果を実現するためには、300 ppm以上添加する場合もある。

#### 【0031】

また、SO<sub>3</sub>は、硫酸塩を原料として採用することでガラス中に添加するものであるが、その熔融ガラスに対する溶解度が低温で大きく高温で小さいことにより、清澄効果をもたらすものとして使用されてきた。しかしながら、本発明での効果は、SO<sub>3</sub>を単独で利用した場合の清澄効果をしのぐものであって、このような効果はSO<sub>3</sub>を質量比率で1 ppm以上添加することによって得られる。高温反応性の悪いガラス組成物に対しては、SO<sub>3</sub>を20 ppm以上添加することが好ましく、さらに安定した効果を得るためには50 ppm以上添加することが好ましい。また、高温粘性が高く、その熔融に1400℃以上の高温を要するガラス組成物においては、SO<sub>3</sub>を300 ppm以上添加することが好ましい。

#### 【0032】

OH基については、F等と同様にガラスの高温粘性を低下させることによって、熔融ガラス中の泡を容易に浮上させやすくする効果が注目され、Fと同様に清澄作用を有するものとされている。しかしながら、本発明での効果は、OH基を単独で利用した場合の清澄効果をしのぐものであって、このような効果はOH基を質量比率で10 ppm以上添加す

ることによって得られる。高温粘性が高く、その熔融に1200℃以上の高温を要するガラス組成物においては、OH基を40ppm以上添加することが好ましく、さらにこの効果を安定して実現するためには、60ppm以上添加することが好ましい。また、ヘリウムの添加量が充分確保できない場合においては、OH基を100ppm以上添加する場合もある。

#### 【0033】

また、以上の構成において、多価元素の含有量に対する多価元素の最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して0.1~40%高い比率であることが好ましい。すなわち、本発明のガラス組成物と同じガラス原料を用いて、熔融雰囲気が酸素含有雰囲気中である点のみが異なる製造条件下で製造したガラス組成物に比べて、本発明のガラス組成物は、多価元素の最低価数カチオンの含有量が上記比率で相対的に増加している。

#### 【0034】

ここで、ガラス組成物に複数種の多価元素が含有されている場合は、各多価元素について、それぞれ、上記の条件が具備されていることが好ましい。また、「酸素含有雰囲気」とは、酸素を1Vol%以上含有する雰囲気を意味する。

#### 【0035】

最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して高くなる比率が0.1%より小さいと、熔融ガラス中から泡を脱泡する能力が小さくなる。好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上高い比率となるのが良い。1%以上高い比率であると、0.1mm程度の微細な泡の脱泡が困難な高粘性の熔融ガラスについても、効率的な清澄を行なうことができる。特に1400℃以上で熔融する必要のあるガラス組成物の場合に好適である。

#### 【0036】

一方、最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して高くなる比率が40%を越えると、泡放出の効果が低くなるため好ましくない。さらに、1000℃以上の高温での粘性が $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上となるような熔融ガラスについては、高くなる比率が30%以下であることが好ましく、より安定した泡放出機能を実現するためには、20%以下であることが好ましい。

#### 【0037】

また、以上の構成において、上記多価元素のカチオンがガラス組成物中に1ppm以上存在していることが好ましい。尚、ガラス組成物に複数種の多価元素が含有されている場合は、各多価元素について、それぞれ、上記の条件が具備されていることが好ましい。

#### 【0038】

また、多価元素は、その元素の第一イオン化エネルギーが6~10eVであるような元素であることが好ましい。多価元素の第一イオン化エネルギー、すなわち、電子を放出してカチオンとなるエネルギーがこの範囲内である場合に、特に熔融ガラスからの泡の放出を促進する効果が高い傾向が認められる。この原因については判明していないが、電子状態の異なる状態への遷移に必要なエネルギーが所定範囲にある場合に、熔融ガラス中の多価元素の関連する酸化還元平衡の平衡定数が、熔融ガラス中へのヘリウムの拡散によって変化し、それによって酸化還元平衡が相対的に変化して結果として酸素等の気体が放出されやすくなるためと発明者らは推測している。

#### 【0039】

以上の構成において、多価元素は、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ge（ゲルマニウム）、As（砒素）、Se（セレン）、Y（イットリウム）、Zr（ジルコニウム）、Mo（モリブデン）、Rh（ロジウム）、Ag（銀）、Cd（カドミウム）、Sn（錫）、Sb（アンチモン）、Te（テルル）、Ti（チタン）、Pt（白金）、Au（金）、Bi（ビスマス）の中から選択される少なくとも1種以上の元素であることが好ましい。

**【0040】**

本発明のガラス組成物は、酸化物多成分系のガラス組成物であるから、上記多価元素以外に、ガラスを構成する元素として、カチオンとなりうる元素を少なくとも2種類以上含み、さらにアニオンとなりうる元素として酸素を含む。

**【0041】**

カチオンとなりうる元素を具体的に例示すれば、Si（硅素）、Al（アルミニウム）、B（硼素）、P（燐）、Pb（鉛）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、La（ランタン）、Li（リチウム）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Ga（ガリウム）、Cs（セシウム）である。そして、本発明のガラス組成物はこれらの元素を少なくとも2種類以上含有する。

**【0042】**

また、本発明のガラス組成物について、好ましいものを例示すれば、酸化物換算した質量百分率表示で表して、SiO<sub>2</sub>が80質量%から30質量%の範囲内にある珪酸塩ガラスである。

**【0043】**

また、本発明のガラス組成物の好ましいものとして、用途等も考慮した場合について以下に例示する。例えば液晶表示装置等に利用される無アルカリガラスの場合には、質量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、RO（R=Mg+Ca+Ba+Sr+Zn）0～50%を含むものが好ましい。また、例えば液晶表示装置以外のフラットパネルディスプレイとして利用される板ガラスの場合は、SiO<sub>2</sub> 45～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～20%、RO（R=Mg+Ca+Ba+Sr+Zn）0～55%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5%を含むものが好ましい。また、例えば建材や調理器具、光部品等に利用される結晶化ガラスの場合は、SiO<sub>2</sub> 50～80%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10～35%、Li<sub>2</sub>O 1～10%、RO（R=Mg+Ca+Ba+Sr+Zn）0～39%を含むものが好ましい。さらに光半導体収納パッケージ用途の板ガラス、レンズ等の光学部品として利用されるガラスの場合は、SiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1～20%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、RO（R=Mg+Ca+Ba+Sr+Zn）0～55%を含むものが好ましい。また、プリント配線基板やコンクリートと混合された複合材料と利用されるガラス繊維の場合は、SiO<sub>2</sub> 50～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1～25%、RO（R=Mg+Ca+Ba+Sr+Zn）0.5～30%を含むものが好ましい。

**【0044】**

多価元素としてSnを選択した場合、Snの全含有量に対するSnの2価のカチオンの含有量比は質量比率で20～50%であることが好ましく、より好ましくは20～45%、さらに好ましくは26～40%であるのが良い。

**【0045】**

ここで、熔融ガラス中に存在するSnのカチオンは、Sn<sup>2+</sup>（2価のカチオン）とSn<sup>4+</sup>（4価のカチオン）であり、Snの最低価数カチオンはSn<sup>2+</sup>である。Snの全含有量は、前述した基準に従い、Sn<sup>2+</sup>とSn<sup>4+</sup>の含有量の合計、または、その一部がSnの状態であるガラス組成物中に存在している場合は、上記カチオンの含有量の合計に、Snの状態での含有量を加えた総計である。Snは、板ガラスの製造や光学ガラスの屈折率を調節する場合等において使用されることが多いが、Snの最低価数カチオンであるSn<sup>2+</sup>の含有量比を上記範囲に規制することで、より好ましい結果を得ることができる。

**【0046】**

また、多価元素としてSbを選択した場合、Sbの全含有量に対するSbの3価のカチオンの含有量比は質量比率で70%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは91%以上であるのが良い。

**【0047】**

ここで、熔融ガラス中に存在するSbのカチオンは、Sb<sup>3+</sup>（3価のカチオン）とSb<sup>5+</sup>（5価のカチオン）であり、Sbの最低価数カチオンはSb<sup>3+</sup>である。Sbの全含有量は、前述した基準に従い、Sb<sup>3+</sup>とSb<sup>5+</sup>の含有量の合計、または、その一部がSbの状態

態でガラス組成物中に存在している場合は、上記カチオンの含有量の合計に、S b の状態での含有量を加えた総計である。S b は、熔融ガラスの清澄剤としても使用されるものであるが、S b の最低価数カチオンである  $S b^{3+}$  の含有量比を上記範囲に規制することで、より好ましい結果を得ることができる。

【0048】

また、多価元素として A s を選択した場合、A s の全含有量に対する A s の 3 価のカチオンの含有量比は質量比率で 60 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 70 % 以上であるのが良い。

【0049】

ここで、熔融ガラス中に存在する A s のカチオンは、 $A s^{3+}$  (3 価のカチオン) と  $A s^{5+}$  (5 価のカチオン) であり、A s の最低価数カチオンは  $A s^{3+}$  である。A s の全含有量は、前述した基準に従い、 $A s^{3+}$  と  $A s^{5+}$  の含有量の合計、または、その一部が A s の状態でガラス組成物中に存在している場合は、上記カチオンの含有量の合計に、A s の状態での含有量を加えた総計である。A s は、S b と同様に熔融ガラスの清澄剤として使用されるものであるが、A s の最低価数カチオンである  $A s^{3+}$  の含有量比を上記範囲に規制することで、より好ましい結果を得ることができる。

【0050】

また、多価元素として F e を選択した場合、F e の全含有量に対する F e の 2 価のカチオンの含有量比は質量比率で 30 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 40 % 以上であるのが良い。

【0051】

ここで、熔融ガラス中に存在する F e のカチオンは、 $F e^{2+}$  (2 価のカチオン) と  $F e^{3+}$  (3 価のカチオン) であり、F e の最低価数カチオンは  $F e^{2+}$  である。F e の全含有量は、前述した基準に従い、 $F e^{2+}$  と  $F e^{3+}$  の含有量の合計、または、その一部が F e の状態でガラス組成物中に存在している場合は、上記カチオンの含有量の合計に、F e の状態での含有量を加えた総計である。F e は、ガラスの着色や赤外線吸収能を高める等の目的でガラスに添加されるものであるが、高純度ではないシリカ、アルミナ原料等を採用することによってもガラス中に混入する。F e の最低価数カチオンである  $F e^{2+}$  の含有量比を上記範囲に規制することで、より好ましい結果を得ることができる。

【0052】

また、本発明のガラス組成物には、着色剤として、各種の有色イオン着色を示す他の遷移金属元素化合物、テルル化合物、セレン化合物、希土類、硫化物、 $CdS-CdSe$  固溶体等のコロイド着色をおこす添加物、Ce 等の放射線着色添加物、透過率や屈折率を調整するための稀少金属元素の添加物等を必要に応じて添加することもできる。また、これとは逆に、ガラス組成物が利用される用途からの要求に対応するため、必要に応じて、U、Th、Pb、Ra、K 等の元素を ppm、ppb オーダーで詳細に管理することによって、熔融ガラス中に極力含有しないように溶解することも可能である。

【0053】

また、本発明のガラス組成物は、用途に応じて、強度特性や光学特性等の所望の特性を付与するためのイオン交換処理、ガラス表面への多種薄膜の付与、ガラス表面への特定イオン種の打ち込み、ガラスの表面特性を改善するために行う薬品等によるガラス表面の処理、放射性物質や有毒物質などの固化、液体窒素、液体ヘリウム等を利用する超急冷ガラス固化成形、太陽エネルギー等を利用する超高温熔融によるガラス製造、超高压印加条件による結晶化等の現象を利用した特殊ガラス製造、その他特殊な電磁特性をガラスに付与するための特定添加物の含有等、種々の製造条件に対応可能である。

【0054】

また、本発明のガラス組成物を製造するための原料として、例えば、無機物である酸化物、炭酸塩、磷酸塩、塩化物、各種ガラス等の単独あるいは混合物、化合物を主要成分とし、さらに添加物として、前述した各種無機物以外に有機添加物、金属添加物などの単独あるいは混合物、化合物を添加したものを使用することができる。尚、ガラス原料の出所

に由来する区分としては、天然産出物、人工合成物、人工精製物の何れとを問わない。さらに、種々製法によって ppm、ppb オーダーの不純物を除去し、非常に高純度化した工業生産物を本発明のガラス組成物の原料として採用することも可能である。また、鉱工業、化学工業により生産・精製され、利用されている一般のガラス製造用原料を本発明のガラス組成物の原料として使用することも支障はない。

#### 【0055】

さらに、ガラス原料の熔融は、一般には、セラミックスや白金等の耐熱性容器内にガラス原料をまとめて保持しつつ、電気、ガス等の加熱源よりエネルギーを供給して、高温加熱する際に複数の原料が分離することを防止しながら熔融するが、必要に応じて、気流圧、電磁力などの外的な力を原料に作用させたり、熔融ガラスを液体金属の上方に浮遊させたりする方法を利用することも可能である。

#### 【発明の効果】

#### 【0056】

(1) 以上のように、本発明のガラス組成物は、酸化物多成分系のガラス組成物において、少なくとも1種の高価元素を 10 ppm 以上含有し、その高価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が質量比率で 5～98% であり、かつ、ヘリウムを 0.01～2  $\mu\text{L/g}$  (0℃、1 atm) 含有したものであるもので、熔融時に、熔融ガラス中に存在する微小気泡の直径を速やかに膨張させて熔融ガラス外へ放出することができる。そのため、従来は均質なガラス製品を熔融製造することが困難であったガラス材質についても、熔融時の良好な清澄効果を実現して、泡欠陥のない、又は、泡欠陥を減じた均質なガラス製品を製造することが可能となる。

#### 【0057】

(2) また、上記の成分に加え、F、Cl、SO<sub>3</sub>の中から選択される少なくとも1成分を質量比率で 1 ppm 以上含有させ、または、OH を質量比率で 10 ppm 以上含有させることによって、熔融ガラスの清澄効果をより一層高めることができる。

#### 【0058】

(3) また、最低価数カチオンの含有量比の質量比率を、酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して、0.1～40% 高い比率とすることにより、または、高価元素のカチオンがガラス組成物中に 1 ppm 以上存在するようにすることにより、安定した効率的な清澄効果を実現することが可能となる。

#### 【0059】

(4) さらに、高価元素として、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Mo、Rh、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ti、Pt、Au、Bi のの中から少なくとも1種の元素を選択することにより、選択された高価元素が清澄作用に加え、ガラスの着色や化学的耐久性の向上等にも寄与し、均質性に加えて高い諸機能をガラス組成物に付与することが可能となる。

#### 【0060】

(5) 特に、高価元素として、Sn、Sb、As、又はFeを選択し、かつ、これら元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比を所定範囲に調整することによって、清澄に関して、より好ましい結果を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0061】

以下、本発明のガラス組成物を実施例に基づいて詳細に説明する。

#### 【実施例1】

#### 【0062】

本発明のガラス組成物の清澄における性能を確認するため、本発明者らは、以下に示すような手順で調査を行った。まず、調査したガラスの組成を表1に示す。表1で、Aは溶解性の悪い無アルカリガラスであり、Bはアルカリ金属元素を比較的多く含有する溶解性に優れたガラスである。表1に示すようなガラス組成となるように、試薬品位の高純度なガラス原料を選択し、不純物等についても充分把握できることを事前に分析して確認し、

その原料を使用して秤量を行った後、回転式原料混合機によって1時間混合を行い、充分混合が行えた原料バッチを作成した。そして、この原料バッチを白金-ロジウム製の坩堝に入れ、所定温度に保持された間接電気抵抗炉内に設置して、1550℃にて2時間保持してガラス化反応を起こさせた。その後、窒素によって50～99.9%の濃度に調節したヘリウムガスをガス供給管より炉内へ導入して、ガラス中に含有されるヘリウム量の調整を行いつつ、さらに4時間の溶融を実施した。

#### 【0063】

その後、溶融後のガラスを徐冷炉内で室温まで冷却し、得られたガラス中の泡数の調査とガラス中に含有するヘリウム (He) ガスの分析、そして多価元素の分析に必要な試料を採集して調査を行った。なお、泡数については、肉眼による観察と倍率20倍の顕微鏡による観察を併用した。また、ヘリウムガスの分析については、測定感度向上のために二次電子増倍管 (SEM) を搭載したBALZERS製の四重極型質量分析計 (QMA125) によって測定を行った。四重極型質量分析計によるガス分析は、必要量の被測定ガラス試料を白金皿に入れ、その白金皿を試料室に保持して $10^{-5}$  Pa (即ち、 $10^{-8}$  Torr) の真空状態とした後、加熱して放出されたガスを $0.001 \mu\text{L/g}$  の測定感度を有する四重極型質量分析計に導入して分析を実施した。

#### 【0064】

また、ガラス中の多価元素の価数分析については、得られたガラスを酸分解、あるいはアルカリ溶融した後に必要な分析機器等を利用して行った。例えば、Snと $\text{Sn}^{2+}$ を例にとると、次のような態様で行った。冷却後のガラス塊の一部を化学分析に供し、存在する全Sn及び $\text{Sn}^{2+}$ を定量した。定量については、ガラスを酸溶液中にて分解して機器分析及び酸化還元滴定によって行った。また、 $\text{Sn}^{2+}$ 量については、分解溶液中で $\text{Sn}^{2+}$ により還元されて生成した $\text{Fe}^{2+}$ の量を硫酸セリウム溶液で滴定することにより間接的に求めた。具体的には、全Snは、ガラス粉末を硫酸および弗化水素酸で加熱分解して、塩酸に溶解した後にICP-AES装置を用いて定量を行った。 $\text{Sn}^{2+}$ は、まず、不活性ガス雰囲気中で、ガラス粉末に0.1%  $\text{Fe}^{3+}$  溶液を2ml、次いで、硫酸および弗化水素酸を添加して10分間加温 (ウォーターバス中) 分解させた。この加温分解中に $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Sn}^{2+}$ で還元されて $\text{Fe}^{2+}$ が生成する。続いて、硼酸をここに加えて過剰の弗化水素酸を中和した後に不活性ガスの導入を中止した。その後、0.015Mの $\text{OsO}_4$ 溶液1mlを本反応の触媒として加えて、オーフェナントロリン指示薬1.0mlを添加後にN/200硫酸セリウム溶液でオレンジ色から淡青色に変わるまで滴定する間接滴定法により、 $\text{Sn}^{2+}$ を分析定量した。

#### 【0065】

【表1】

ガラス名 成分名 (質量%)	A	B
$\text{SiO}_2$	59.0	61.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.3	2.1
$\text{B}_2\text{O}_3$	9.0	-
$\text{CaO}$	5.3	-
$\text{SrO}$	6.1	9.0
$\text{BaO}$	3.1	9.7
$\text{ZnO}$	1.0	0.5
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	-	7.5
$\text{K}_2\text{O}$	-	7.5
$\text{TiO}_2$	-	0.6
$\text{ZrO}_2$	0.2	1.6

#### 【0066】

得られた結果を表2に示す。表2中のガラスの種類は表1のガラス名に対応している。表2に示すように、As、Sb、Snを多価元素の酸化物として質量比で1.0%となるように添加し、最低価数カチオン量の多価元素量に対する比率を調整している。試料1～9において、溶融後のガラス中の泡は、ガラス10g当り1～136個であった。

【0067】

【表2】

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラスの種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A
多価元素酸化物の種類	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
多価元素酸化物の添加量(質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\frac{\text{(最低価数カチオンの量)}}{\text{(多価元素の量)}} \times 100$	75	77	80	91	92	96	27	28	29
He含有量 ( $\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1 atm}$ )	0.01	0.02	0.05	0.01	0.04	0.05	0.02	0.04	0.07
泡数 (個/10g glass)	15	9	1	136	120	70	31	20	1

【0068】

【比較例1】

実施例1と同じ装置を使用し、実施例1と同様の手順により熔融を行い、実施例1の最後工程（ヘリウムを導入しつつ4時間の熔融を実施する工程）に代えて、大気中での4時間の熔融を実施した。その結果を表3に示す。

【0069】

【表3】

試料	10	11	12
ガラスの種類	A	A	A
多価元素酸化物の種類	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
多価元素酸化物の添加量(質量%)	1.0	1.0	1.0
$\frac{\text{(最低価数カチオンの量)}}{\text{(多価元素の量)}} \times 100$	72	90	26
He含有量 ( $\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1 atm}$ )	<0.01	<0.01	<0.01
泡数 (個/10g glass)	46	182	115

【0070】

表3の試料10（比較例1）は、表2の試料1、2、3（実施例1）と同じ多価元素であるAs（砒素）を使用し、表3の試料11（比較例1）は、表2の試料4、5、6（実施例1）と同じ多価元素であるSb（アンチモン）を使用し、表3の試料12（比較例1）は、表2の試料7、8、9（実施例1）と同じ多価元素であるSn（錫）を使用したものであるが、実施例1と比較例1とを、添加した多価元素の種類ごとに比較すると、実施例1では比較例1に比べてガラス中の泡数が著しく減少していることが分かる。また、確認のため、比較例1（試料10～12）について、ガラス中のヘリウム量も分析したが、空気中から混入したと思われる0.01  $\mu\text{L/g}$ 未満の低い値であった。

【0071】

また、表2の試料1、2、3（実施例1）は、Asの最低価数カチオンであるAs<sup>3+</sup>の含有量比（Asの全含有量に対するAs<sup>3+</sup>の含有量の比率）が、質量比率でそれぞれ75%、77%、80%であった。これらの値は、表3の試料10（比較例1）におけるAs<sup>3+</sup>の含有量比72%と比較して、それぞれ3%、5%、8%高い比率であった。同様に、表2の試料4、5、6（実施例1）は、Sbの最低価数カチオンであるSb<sup>3+</sup>の含有量比（Sbの全含有量に対するSb<sup>3+</sup>の含有量の比率）が、質量比率でそれぞれ91%、92%、96%であった。これらの値は、表3の試料11（比較例1）におけるSb<sup>3+</sup>の含有量比90%と比較して、それぞれ1%、2%、6%高い比率であった。また、表2の試料7、8、9（実施例1）は、Snの最低価数カチオンであるSn<sup>2+</sup>の含有量比（Snの全含有量に対するSn<sup>2+</sup>の含有量の比率）が、質量比率でそれぞれ27%、28%、29%であった。これらの値は、表3の試料12（比較例1）におけるSn<sup>2+</sup>の含有量比26%と比較して、それぞれ1%、2%、3%高い比率であった。

## 【実施例 2】

## 【0072】

実施例 1 と同様の装置を使用して、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{OH}$ の添加量を変更できるように硫酸塩、塩化物、水酸化物を利用してガラス原料を構成し、実施例 1 と同様の手順で熔融を実施した。その結果を表 4 に示す。

## 【0073】

## 【表 4】

試 料	13	14	15	16		17		18	
ガラスの種類	B	B	B	A		A		A	
添加成分の種類	$\text{SO}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{SO}_3$	Cl	OH	Cl	OH	Cl	OH
添加成分のガラス中の含有量(質量%)	0.14	0.12	0.05	0.16	0.014	0.15	0.012	0.13	0.006
He含有量 ( $\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1atm}$ )	0.01	0.03	0.07	0.01		0.04		0.06	
泡 数 (個/10g glass)	4	2	1	47		28		16	

## 【0074】

試料 13、14、15 は、表 1 に示すガラス B に原料として硫酸塩を添加したものであるが、ガラス中の泡数が非常に少ない均質なガラスが得られた。また、試料 16、17、18 は、表 1 に示すガラス A に原料として塩化物、水酸化物を添加したものであるが、ガラス 10 g 当たりの泡数が 16 ~ 47 個であって、ガラス中の泡数が充分少ないものであった。

## 【0075】

## 【比較例 2】

実施例 2 と同じ装置を使用し、実施例 2 と同様の手順により熔融を行い、実施例 2 の最終的な工程（ヘリウムを導入しつつ 4 時間の熔融を実施する工程）に代えて、大気中での 4 時間の熔融を実施した。その結果を表 5 に示す。

## 【0076】

## 【表 5】

試 料	19	20
ガラスの種類	B	A
添加成分の種類	$\text{SO}_3$	Cl    OH
添加成分のガラス中の含有量(質量%)	0.20	0.17    0.019
He含有量 ( $\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1atm}$ )	<0.01	<0.01
泡 数 (個/10g glass)	10	145

## 【0077】

表 5 の試料 19（比較例 2）は、表 4 の試料 13、14、15（実施例 2）と同様にガラス B に  $\text{SO}_3$  を添加したものであるが、ヘリウムを導入しなかったために、試料 13、14、15 と比較して泡数が多くなった。また、表 5 の試料 20（比較例 2）は、表 4 の試料 16、17、18（実施例 2）と同様にガラス A に Cl 又は OH を添加したものであるが、ヘリウムを導入しなかったために、ガラス 10 g 当たりの泡数が 145 個となり、試料 16、17、18 と比較して泡数が著しく多くなった。

## 【実施例 3】

## 【0078】

以上のような結果に基づき、本発明者らは、実際の連続熔融炉で生産中の表 6 に示すようなガラス製品の熔融炉にヘリウムガスを導入して、その泡品位を向上させることを試みた。尚、表 6 に示すガラス製品は、例えば液晶ディスプレイ等の画像表示用デバイスに利用されるものである。

## 【0079】



【表 6】

ガラス名	(質量%)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	65.8	22.3	0.6	4.1	0.6	0.4	1.4	2.3	2.0	0.5

## 【0080】

上記ガラス製品の製造に用いる溶融炉は、第一溶解室、第二溶解室、及び清澄室を備えたタンク溶融炉であって、ガス燃焼と電極の2つの加熱源を有し、最高溶融温度が1600℃で、溶融ガラスの滞留時間が48時間を要するものである。ヘリウムは第一溶解室の炉床から耐熱性ガス導入管によって30L／分の速度で溶融ガラス中に導入した。こうして製造されたガラスについて、その清澄効果とガラス中の溶存成分の分析を行った。その結果、ガラス中には、0.08μL／gのヘリウムが溶存しており、Asの全含有量に対する最低価数カチオンAs<sup>3+</sup>の含有量比は質量比率で76%であった。そして、ガラス中の泡数は1個／Kgであり、従来品より均質性が改善され、良品率も1.2%向上した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物多成分系のガラス組成物の溶融における清澄を確実に行うことを可能とし、均質なガラス物品を得る。

【解決手段】 本発明のガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、少なくとも 1 種の多価元素を 1 0 p p m 以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が質量比率で 5 ～ 9 8 % であり、かつ、ヘリウムを 0 . 0 1 ～ 2  $\mu$  L / g ( 0  $^{\circ}$  C 、 1 a t m ) 含有するものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 8 3 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 2 2 4 3 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号
氏 名	日本電気硝子株式会社